

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-040158

(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C23C 16/38
C23C 16/42
H01M 4/02
H01M 10/40
// C01B 31/02
C01B 31/04
C10C 3/02
C10C 3/10

(21)Application number : 10-126929

(71)Applicant : TOYO TANSO KK

(22)Date of filing : 11.05.1998

(72)Inventor : SAKAKOSHI HARUO
SASAKI AKITO
TANAKA TAKAHIRO
ITO MASAYUKI
TAKEUCHI TADASHI
OKUBO HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 09128353 Priority date : 19.05.1997 Priority country : JP

(54) CARBON MATERIAL FOR NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE CARBON MATERIAL FOR NEGATIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon material for negative electrodes which improves cycle properties and initial efficiency by adding specified amounts of boron and silicon.

SOLUTION: Boron or a boron compound, together with silicon or a silicon compound, is added to and mixed with a material of a carbon material such as pitch coke, petroleum type coke, graphite, etc., whose particle size is adjusted as necessary, and the resultant mixture is heat-treated. The temperature for the heat treatment is controlled to be finally 2400°C or higher. The particle size of the obtained already heat-treated carbon material is adjusted to be required particle size by pulverizing and sieving processes and to give a carbon material for a negative electrode for a desired lithium secondary battery. The added boron exists as boron carbide in the carbon material, and the added silicon exists as silicon carbide. The addition amounts of boron and silicon are controlled so as to be 1-20 wt.%, 0.01-20 wt.%, respectively, in the carbon material after heat treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40158

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
C 2 3 C 16/38		C 2 3 C 16/38
	16/42	16/42
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02
	10/40	10/40
		D
		Z

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-126929	(71) 出願人	000222842 東洋炭素株式会社 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号
(22) 出願日	平成10年(1998) 5月11日	(72) 発明者	阪越 治雄 香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社大野原技術開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願平9-128353	(72) 発明者	佐々木 章人 香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社大野原技術開発センター内
(32) 優先日	平 9 (1997) 5月19日	(72) 発明者	田中 宇大 香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社大野原技術開発センター内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 堀 良之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池負極用炭素材料及びその負極用炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 従来の黒鉛系、非晶質系それぞれの長所を同時に生かしながら初期効率にも優れるものとし、またリチウム二次電池負極板としてのシート化時に組織構造的に結晶子が配向し過ぎないようなものとして、リチウムのドーブ・脱ドーブ容量の大幅な向上ひいては電池容量の大幅な向上を可能にすると共に、サイクル特性を向上させ、高性能電池の生産性向上にも貢献できるようなリチウム二次電池負極用炭素材料及びその負極用炭素材料を用いたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の負極用炭素材料は、原料炭素材料にホウ素源及びケイ素源を添加した混合物を熱処理するか、又は原料炭素材料を先に熱処理した後、ホウ素源及びケイ素源をCVD法又はCVR法を利用して添加して、炭素材にホウ素（より好ましくはホウ素換算で1～20重量%）及びケイ素（より好ましくはケイ素換算で0.01～20重量%）が混在されてなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホウ素元素及びケイ素元素を含有してなるリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項2】 ホウ素元素の含有量が、1～20重量%である請求項1記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項3】 ホウ素元素の含有量が、1～20重量%であり、かつケイ素の含有量が少なくとも0.01～20重量%である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項4】 ホウ素又はホウ素化合物及びケイ素又はケイ素化合物を含有する炭素材を熱処理し、粒度調整した炭素粉末からなる請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項5】 炭素材が、炭素成形体である請求項4に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項6】 ホウ素化合物がホウ素酸化物である請求項4又は請求項5に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項7】 ケイ素化合物がケイ素酸化物である請求項4～6のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項8】 熱処理における最終的な温度条件が、2400℃以上である請求項4～7のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項9】 負極用炭素材料中に含有されるホウ素元素及びケイ素元素が、化学気相蒸着法（CVD法）又は化学気相反応法（CVR法）により炭素材にとり込まれたものである請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項10】 炭素材が黒鉛化炭素材又は黒鉛である請求項9記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項11】 CVD法又はCVR法の対象となるホウ素源が、ホウ素酸化物又はホウ素ハロゲン化物である請求項9又は請求項10に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項12】 CVD法又はCVR法の対象となるケイ素源が、ケイ素酸化物又はケイ素ハロゲン化物である請求項9～11のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項13】 1.3V〔vsLi/Li'〕以上の放電容量として、0～0.25V〔vsLi/Li'〕までの放電容量の1%以上を有する請求項1～12のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

【請求項14】 ホウ素元素及びケイ素元素を含有し、下記の①～③の少なくとも一つが施されたリチウムイオン二次電池負極用炭素材料。

① ホウ素元素及びケイ素元素を含有させた炭素材にビ

ッチ又は樹脂を含浸又はコートして焼成したのち、粉碎して炭素粉末にすること。

② ホウ素元素及びケイ素元素を含有させた炭素粉末を、粉体嵩密度が0.5（g/cm³）以上、且つ吸油量が100（ml/100g）以下に調整すること。

③ ホウ素元素及びケイ素元素を含有させた炭素粉末にリン酸を添加したのち熱処理すること。

【請求項15】 請求項1～14のいずれか一項に記載の負極用炭素材料を負極活物質として用いてなるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンをドープ・脱ドープするリチウムイオン二次電池負極用炭素材料及びその負極用炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の電気・電子機器の小型化、軽量化に伴い、小型軽量で高エネルギー密度の二次電池の開発が急がれている。かかる開発の成果の一環として、特にLiCoO₂等を正極活物質とし、負極に炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池（以下単に「リチウム二次電池」という。）が注目され、このリチウム二次電池の小型・軽量化を実現させるために、特に新規で有用な負極用炭素材料の探索が進められている。

【0003】これまで提案されたリチウム二次電池負極用炭素材料を結晶組織的な面から把握すると、いわゆる黒鉛系のものと非晶質系のものに大別することができる。黒鉛系のものを負極用炭素材料として用いた場合、初期サイクルにおける不可逆容量が小さい、放電電位が平坦である、密度が大きいため高容量である、等の長所を有している。その反面、サイクル特性・急速充電性に劣る傾向がある、放電電位が平坦であるがゆえに残存容量の表示が難しい、等の短所も併せ持っている。

【0004】一方、非晶質系のものを負極用炭素材料として用いた場合、サイクル特性が良い、電池の残存容量表示が可能である、理論容量を超えた電池が製作できる可能性がある、等の長所を有している。その反面、初期サイクルにおける不可逆容量が大きい、放電電位が変化する、非晶質であるがゆえに製造時の微妙な変化が大きく影響してバラツキを大きくする、等の短所も併せ持っている。

【0005】本発明者らも、かねてより非水電解液二次電池の研究を進めており、その一環として、小型軽量で高エネルギー密度のリチウム二次電池負極用材料として有効な炭素材料を開発した。この炭素材料は、適量のホウ素物質又はホウ素化合物を添加して一旦ブロックに成形した後、熱処理し、熱処理後のブロック材に適切な粉碎制御を施せば、従来の黒鉛系、非晶質系それぞれの長所を同時に生かしつつ、かつそれぞれの短所を同時に解

10

20

30

40

50

消し得る方向での性能改善が期待できるようなりリチウム二次電池負極用炭素材料が得られるとの知見を基に開発された炭素材料であり、その技術的意義が認められたので先に特許出願している（特願平 8-137491 号）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特許出願に係る炭素材料を用いたリチウム二次電池としての使用の結果、さらに改善すべき点も明らかとなってきた。具体的には、次に要約する事項（①～④）である。

①ホウ素（黒鉛化触媒）の添加による黒鉛化の促進により時には結晶化が進み過ぎ、さらにリチウム二次電池負極板を製作する際のシート化時に結晶子が配向し過ぎることが原因で、リチウムのドーブ・脱ドーブ容量の向上にブレーキとなっていること。

②特に 1.3V [vsLi⁺/Li⁰] 以降においてなだらかな放電曲線を示し過放電特性に優れるものの、初期効率の面では未だ十分とは言えないこと。

③サイクル特性の改善が十分でないこと。

④上記①に関連して、結晶化の進み過ぎが、濡れ性の低下を助長することになり、その分シート化が困難となり、集電体である銅箔との密着性が不良となり、電池性能の低下のみならず電池の生産性の低下にもつながること。

【0007】本発明はこうした状況の下になされたものであり、第 1 の目的は、リチウムのドーブ・脱ドーブ容量の大幅な向上ひいては電池容量の大幅な向上を可能にし、初期効率にも優れるものにするとともに、サイクル特性を飛躍的に向上させるリチウム二次電池負極用炭素材料及びその負極用炭素材料を用いたリチウム二次電池を提供することにある。第 2 の目的は、リチウム二次電池負極板としてのシート化時に組織構造的に結晶子が配向し過ぎないようなものとして、集電体である銅箔との間の密着性も良好なものとして高性能電池の生産性向上にも貢献できるようなりリチウム二次電池負極用炭素材料及びその負極用炭素材料を用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意実験検討を重ねた結果、ホウ素と共にケイ素を炭素材料に含有させることが、前記課題の解決、特に上述の改善すべき点として掲げた要約事項の①～③の解消に非常に有効であること等を見出し、これらの知見を基にさらに検討を続け、本発明を完成させたものである。さらに、本発明者らは、上述の④の要改善事項（銅箔との密着性の低下）の問題を解消すべく、いわゆる銅箔との濡れ性改善策として有効な手段を見出すための検討をあらゆる角度から行った結果、複数の手段を見出し、さらに検討を重ねた末、本発明に到達したものである。

【0009】即ち、本発明のうち請求項 1 に記載の発明のリチウム二次電池負極用炭素材料は、ホウ素及びケイ素を含有してなる。このような炭素材料であれば、従来の黒鉛系、非晶質系それぞれの長所を同時に生かすことにより、サイクル特性及び初期効率に優れるとともに、シート化時に組織構造的に結晶子が配向し過ぎないようなものとして、リチウムのドーブ・脱ドーブ容量の大幅な向上ひいては電池容量の大幅な向上を実現することのできるリチウム二次電池負極用炭素材料とすることができ

【0010】また、請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の発明の構成のうち、ホウ素元素の含有量が 1～20 重量%である。好ましくは、ホウ素元素の含有量が 1～5 重量%である。これにより、請求項 1 に記載の発明の効果を確実、顕著なものとする事ができる。

【0011】また、請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 に記載の発明の構成のうち、ホウ素元素の含有量が 1～20 重量%であり、かつケイ素元素の含有量が 0.01～20 重量%である。好ましくは、ホウ素元素の含有量が 1～5 重量%であり、かつケイ素元素の含有量が 0.01～5 重量%である。これにより、請求項 1 に記載の発明の効果を一層確実、顕著なものとする事ができる。

【0012】また、請求項 4 に記載の発明は、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の負極用炭素材料が、ホウ素又はホウ素化合物及びケイ素又はケイ素化合物を含有する炭素材を熱処理し、粒度調整した炭素粉末からなることを特徴とする。これにより、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の発明の効果に加えて、特性面でのバラツキが小さいリチウム二次電池負極用炭素材料とすることができ

【0013】また、請求項 5 に記載の発明は、請求項 4 に記載の発明の構成のうち、炭素材が炭素成形体であることを特徴とする。これにより、請求項 4 に記載の発明の効果を一層確実、顕著なものとする事ができる。

【0014】また、請求項 6 に記載の発明は、請求項 4 又は請求項 5 に記載の発明の構成のうち、ホウ素化合物がホウ素酸化物であることを特徴とする。これにより、熱処理過程での適度の酸化により、微細な気孔が形成され、リチウムのドーブ・脱ドーブ効果をより高め得る組織構造を有する炭素材が得られる利点がある。従って、請求項 4 又は請求項 5 に記載の発明の効果に加えて、さらに高容量化を可能とするリチウム二次電池が得られるようなりリチウム二次電池負極用炭素材料とすることができ

【0015】また、請求項 7 に記載の発明は、請求項 4～6 のいずれか一項に記載の発明の構成のうち、ケイ素化合物がケイ素酸化物であることを特徴とする。これにより、ホウ素酸化物を添加した場合と同様の作用効果、即ち熱処理過程での適度の酸化により、微細な気孔が形成されてリチウムのドーブ・脱ドーブ効果をより一層高め

得る組織構造を有する炭素材が得られる利点がある。従って、請求項4～7のいずれか一項に記載の発明の効果に加えて、より一層の高容量化を可能とするリチウム二次電池が得られるようなリチウム二次電池負極用炭素材料とすることができる。

【0016】また、請求項8記載の発明は、請求項4～7のいずれか一項に記載の発明の構成のうち、熱処理における最終的な温度条件が、 2400°C 以上であることを特徴とする。これにより、請求項4～8のいずれか一項に記載の発明の効果に加えて、特にホウ素の炭素六角網平面内での置換反応による一種の欠陥構造部の形成によって、その分リチウムのドーブ・脱ドーブ効果をより一層高め得るリチウム二次電池負極用炭素材料とすることができる。

【0017】また、請求項9記載の発明は、請求項1～3のいずれか一項に記載の発明の構成のうち、負極用炭素材料中に含有されるホウ素及びケイ素が、CVD法又はCVR法により炭素材にとり込まれたものであることを特徴とする。これにより、特に表面層にホウ素やケイ素が多く分布した炭素材が得られるので、さらに初期サイクルにおける不可逆容量を低減できる効果がある。その場合、ホウ素及びケイ素がとり込まれる炭素材として黒鉛化炭素材又は黒鉛を採用した場合（請求項10記載の発明）には、黒鉛化炭素材や黒鉛（天然黒鉛や人造黒鉛等）自体の高結晶化構造に由来する電位平坦性、高容量という特性も加味され、その分、より性能の優れた電池が製造できるという付加的効果が得られる。

【0018】また、上記の場合（請求項9又は請求項10に記載の発明）において、CVD法又はCVR法の対象となる原料としてのホウ素源として、ホウ素酸化物又はホウ素ハロゲン化物を採用した場合（請求項11記載の発明）や、ケイ素源として、ケイ素酸化物又はケイ素ハロゲン化物を採用した場合（請求項12記載の発明）は、純度の高いホウ素やケイ素が得られると共に、CVD又はCVR処理過程において酸素又はハロゲンによる適度の侵食により微細な気孔が形成され、結果としてリチウムのドーブ・脱ドーブ容量の一層の向上が期待できるリチウム二次電池負極用炭素材料とすることができる。

【0019】また、請求項13記載の発明は、請求項1～12のいずれか一項に記載のリチウム二次電池負極用炭素材料として、特に $1.3\text{V}[\text{vsLi}/\text{Li}^+]$ 以上での放電容量が、 $0\sim 0.25\text{V}[\text{vsLi}/\text{Li}^+]$ までの放電容量の1%以上に相当するような放電特性を有するものに限定することを特徴とする。これにより、請求項1～12のいずれか一項に記載の発明の効果に加えて、黒鉛系材料の欠点の一つである過放電に弱い点が解消されたリチウム二次電池負極用炭素材料とすることができる。

【0020】また、請求項14記載の発明は、ホウ素元

素及びケイ素元素を含有し、下記の①～③の少なくとも一つが施されたリチウムイオン二次電池負極用炭素材料である。

① ホウ素元素及びケイ素元素を含有させた炭素材にビッチ又は樹脂を含浸又はコートして焼成したのち、粉碎して炭素粉末にすること。

② ホウ素元素及びケイ素元素を含有させた炭素粉末を、粉体嵩密度が $0.5(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以上、且つ吸油量が $100(\text{ml}/100\text{g})$ 以下に調整すること。

③ ホウ素元素及びケイ素元素を含有させた炭素粉末にリン酸を添加したのち熱処理すること。

【0021】ホウ素元素及びケイ素元素を含有させた炭素材に①を施すと、ホウ素元素及びケイ素元素を含有による良好な特性を維持しながら、特性面でのバラツキが小さく、さらにビッチ等の含浸及び焼成という比較的簡単な工程を付加することにより、黒鉛化材の表面に結果としていわゆるアモルファス層を形成させることができ、銅箔との間の濡れ性を改善し、密着性を良好なものとして高性能電池の生産性の向上が期待できる負極用炭素材料とすることができる。ここで、炭素材は粉末状またはブロック状であってもよい。

【0022】なお、CVD法又はCVR法によりホウ素元素及びケイ素元素を含ませる場合には、ブロック状炭素材にCVD法又はCVR法を施し、その後、ビッチ又は樹脂含浸して焼成することが好ましい。

【0023】ホウ素元素及びケイ素元素を含有させた炭素粉末の粉体特性を、②のように調整すると、ホウ素元素及びケイ素元素を含有による良好な特性を維持しながら、さらにシート化時の充填活物質量を増加することができる。粉体特性としてさらに、 $5\mu\text{m}\leq 10\%D\leq 20\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}\leq 50\%D\leq 35\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}\leq 90\%D\leq 65\mu\text{m}$ からなる粒度分布とすることが好ましい。このような炭素材料であれば、シート化時の活物質充填量の増大効果及び銅箔との密着性改善をより顕著なものとしてできると共に、安全面でも優れたものとしてすることができる。

【0024】また、ホウ素元素及びケイ素元素を含有させた炭素粉末に③を施すと、ホウ素元素及びケイ素元素含有による良好な特性を維持しながら、リン酸により黒鉛の表面が湿式酸化される結果、表面に付着していた微粉が除去されて表面がより平滑化されると共に、表面には新たに微細孔が形成される。従って、バインダーの添加量を少な目にしながらも、銅箔との密着性を向上することができる。

【0025】上記①～③の処理は重ねることができる。例えば、①処理を施した炭素粉末に、②処理の粒度調整を施し、更に③処理のリン酸添加を施すことができる。また、②処理の粒度調整を施し、加えて③処理のリン酸添加を施すことができる。なお、炭素粉末にした後、C

VD法又はCVR法によりホウ素元素及びケイ素元素を含ませる場合には、②と③処理の少なくとも一つを施すことが好ましい。なお、上記①～③の処理は、ホウ素元素及びケイ素元素を含有させた炭素粉末だけに限らず、ホウ素元素だけを含有させた炭素粉末にも適用可能である。

【0026】さらに、請求項15記載の発明のリチウム二次電池は、請求項1～14のいずれか一項に記載の負極用炭素材料を負極活物質として用いてなることを特徴とする。このようなリチウム二次電池であれば、従来の黒鉛系、非晶質系それぞれの長所を同時に生かしながら、シート化時に組織構造的に結晶子が配向し過ぎないようなものとして、リチウムのドーブ・脱ドーブ容量の大幅な向上ひいては電池容量の大幅な向上を可能にすると共に、サイクル特性及び初期効率にも優れるものとし、銅箔との間の密着性も良好なものとして高性能電池の生産性向上にも貢献できるようなリチウム二次電池とすることができる。

【0027】以下、本発明の負極用炭素材料を、種々の製法例に基づき詳細に説明する。

(1) まず、基本的な製法例としては、必要に応じて粒度調整したピッチコークス、石油系コークス、黒鉛等の原料炭素材料に、ホウ素又はホウ素化合物とケイ素又はケイ素化合物を添加混合する。これを、例えば黒鉛ルツボ等に詰めて熱処理する。熱処理温度は、最終的に2400℃以上とする。得られた熱処理済みの炭素材を、所定の粉碎、分級等の処理により必要な粒度に調整して、所望のリチウム二次電池負極用炭素材料を得る。なお、添加したホウ素は炭素材料中で炭素ホウ素として存在し、添加したケイ素は炭素材料中に炭化ケイ素として存在することが確認された。

【0028】上記製法において、使用可能な炭素材料は、上記以外に、カーボンブラック、生コークス等の他ピッチ、合成樹脂等が挙げられ、特に制限はないが、熱処理時の重量減少があまり著しくないものが望ましい。

【0029】B(ホウ素)以外の添加可能なホウ素化合物としては、B、C、BN、B₂O₃、B₄O₇、H₂BO₃等が挙げられる。このうち、B₂O₃、B₄O₇、もしくはH₂BO₃等のホウ素酸化物を使用すれば、熱処理過程で適度の酸化反応により、微細な気孔が形成され、リチウムのドーブ・脱ドーブ効果をより高め得る結晶組織を有する炭素材が得られる利点がある。また、ホウ素又はホウ素化合物の添加は、熱処理後の炭素材料におけるホウ素元素としての存在比が1～20重量%の範囲内に収まるような添加量であることが望ましい。1重量%未満では、黒鉛化の促進が期待できにくくなるからであり、一方20重量%を超えると、熱処理後の黒鉛化炭素材料に多量の炭化ホウ素が混在するようになり、その炭化ホウ素によるマイナスの影響分だけホウ素添加によるメリットが相殺され、電池の性能の向上が期待でき

にくくなるからである。なお、より好ましいホウ素又はホウ素化合物の添加は、熱処理後の炭素材料におけるホウ素元素としての存在比が1重量%以上、5重量%未満である。

【0030】また、Si(ケイ素)以外の添加可能なケイ素化合物としては、SiC、SiO、SiO₂等が挙げられる。このうち、SiO、SiO₂等のケイ素酸化物を使用すれば、ホウ素酸化物の添加の場合と同様の効果、即ち熱処理過程で適度の酸化反応により、微細な気孔が形成され、リチウムのドーブ・脱ドーブ効果をより高め得る結晶組織に転化する効果が得られる。そして、ケイ素又はケイ素化合物の添加は、熱処理後の炭素材料におけるケイ素元素としての存在比が0.01～20重量%の範囲内に収まるような添加量であることが望ましい。0.01重量%未満では、ケイ素添加の効果、即ちサイクル特性及び初期効率の改善が期待できにくくなるからであり、一方20重量%を超えると、熱処理後の炭素材料に多量の炭化ケイ素が混在するようになり、炭化ホウ素と同様、その炭化ケイ素によるマイナスの影響分だけケイ素添加によるメリットが相殺され、電池性能の向上が期待できにくくなるからである。なお、より好ましいケイ素又はケイ素化合物の添加は、熱処理後の炭素材料におけるケイ素元素としての存在比が0.01重量%以上、5重量%未満である。

【0031】また、最終の熱処理温度として2400℃以上を条件としたのは、2400℃以下では、ホウ素の炭素六角網平面内でホウ素の拡散が起こりにくいからである。

【0032】(2) さらに、本発明の他の製法例を挙げれば、次のとおりである。まず、必要に応じて粒度調整した種々のコークスや人造黒鉛等を骨材とし、これにピッチ等のバインダーとホウ素又はホウ素化合物(熱処理後のホウ素換算で1～20重量%)とケイ素又はケイ素化合物(熱処理後のケイ素換算で0.01～20重量%)を添加した後、混練する。得られた混練物を必要に応じて粒度調整した後、冷間静水圧成形法(CIP法)等により適当なブロックに成形し、このブロックを還元性雰囲気又は不活性ガス雰囲気の下で2400℃以上の温度で熱処理し、さらに所定の粉碎、分級等の処理により粒度調整して、所望のリチウム二次電池負極用炭素材料を得ることが望ましい。このように予めブロック化した後、熱処理して粒度調整することにより、特性面でのバラツキが小さい炭素材料を安定してかつ効率良く得られるからである。

【0033】上記の製法において、骨材としてはピッチコークス、石油コークス、生ピッチコークス、生石油コークス等の種々のコークスをはじめ、カーボンブラック、人造黒鉛、天然黒鉛等を挙げることができ、特に制限はない。またバインダーとしては、ピッチ、合成樹脂等が挙げられ、特に制限はないが、熱処理時の重量減少

があまり著しくないものが望ましい。また、ホウ素又はホウ素化合物及びケイ素又はケイ素化合物の添加は、混練工程の段階に限られず、成形前であれば後から混練物に添加するようにしてもよい。

【0034】さらに、熱処理時の雰囲気としての還元性雰囲気または不活性ガス雰囲気の形成に際しては、二次電池負極用炭素材料にマイナスの影響を及ぼさない限り、その形成手段に制限はない。例えば、その雰囲気をバインダーピッチから発生するガス、あるいはアルゴンガス、ヘリウムガス等で形成することが可能である。

【0035】(3) また、炭素材料にホウ素及びケイ素を混在させる方法としては、CVR法又はCVD法を利用することができる。この場合、炭素材料は成形体であっても粉体であってもかまわない。CVR処理やCVD処理によりとり込まれたホウ素及びケイ素を有する炭素材料では、特に表面層にこれらのホウ素、ケイ素が多く分布することとなり、これを負極用炭素材料とした場合、初期サイクルにおける不可逆容量を低減できる効果が得られる。また、ホウ素及びケイ素がとり込まれる炭素材料としては、電池特性の面から黒鉛質のものであることが望ましい。特に高結晶化した黒鉛化炭素材や黒鉛(天然黒鉛、人造黒鉛等)を使用した場合は、その高結晶化構造に由来する電位平坦性、高容量という特性も加味され、その分より性能の優れた電池が製造できるという付加的効果が得られる。

【0036】上記のCVR法又はCVD法を利用してホウ素を混在させる場合は、ホウ素源として B_2O_3 、 BCl_3 等を使用して行うことができる。この際、 B_2O_3 、 BCl_3 等のホウ素酸化物又はホウ素ハロゲン化物を使用した場合、炭素材料が酸素又はハロゲンによる適度の侵食を受けて微細な気孔が形成され、リチウムのドーブ・脱ドーブ効果をより高め得る構造とすることができる。

【0037】また、CVR法又はCVD法を利用してケイ素を混在させる場合は、ケイ素源として SiO_2 、 $SiCl_4$ 、 SiH_4 等を使用して行うことができる。この際、 SiO_2 、 $SiCl_4$ 等のケイ素酸化物又はケイ素ハロゲン化物を使用した場合、炭素材料が酸素又はハロゲンによる適度の侵食を受けて微細な気孔が形成され、リチウムのドーブ・脱ドーブ効果をより高め得る構造とすることができる。

【0038】(4) 次に、本発明の負極用炭素材料は、集電体である銅箔との密着性も良好で、電池の生産性及び電池性能の一層の向上も可能に示るものである。前述したように本発明の負極用炭素材料は、基本的に適量のホウ素を含有した炭素材料の改良材ではあるが、同時にホウ素を含有することによる特有のマイナス要因も包含した改良材とも言える。即ち、黒鉛化触媒でもあるホウ素の添加によりどうしても結晶化が進み過ぎる傾向にあり、濡れ性の低下が避けにくい改良材でもある。

【0039】また、原料炭素材が最終的に黒鉛化処理された黒鉛化炭素材は、粉碎・分級により最終的に粒度調整されて製品化されるわけであるが、(a) 粒度調整が濡れ性を考慮した基準で選別されていないために、粒度調整後の所定範囲内の粒子群(製品)には、現実に濡れ性の良くないものも多く含まれている。また、(b) 粒度調整後の粒子の形状はミクロ的に観察すると、平滑でなく粗い状態にあり、しかもその表面には、分級ではとり除けない微細粒子が付着していることも多く、これも銅箔との濡れ性を悪くしている原因である。

【0040】上記のように濡れ性の低下が目立つようになると、その分シート化が困難となり、銅箔との密着性が不良となりリチウム二次電池としての性能の低下のみならず、電池の生産性の低下にもつながるといった新たな問題が浮上する。そこで、この問題を改善するためのいくつかの有効な手法につき、以下説明する。

【0041】①まず、第1の手段として結晶化度の高い黒鉛化炭素粉体には、その表面にアモルファス層を形成する手段が有効である。例えば、予めホウ素及びケイ素を含有した炭素材(ブロック材も含めて)を黒鉛化する製造工程を採用する場合は、黒鉛化した炭素材にピッチ又は樹脂を含浸又はコートした後、700~1500℃程度で焼成し、この後粉碎し、粒度調整すればよい。また、予め熱処理により黒鉛化した炭素材又は天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛材にCVD法又はCVR法によりホウ素及びケイ素を混在させる製造工程を採用する場合は、炭素材(粉末状又はブロック状)にCVD法又はCVR法によりホウ素及びケイ素を混入し、その後前記炭素材にピッチ又は樹脂を含浸又はコートして焼成(700~1500℃程度)をした後、粒度調整すればよい。

【0042】②第2の手段として、粒度調整後の黒鉛化炭素粉体のうち、濡れ性の比較的良好なものを選別する手段が挙げられる。具体的には、ホウ素元素及びケイ素元素を含有する黒鉛化炭素粉体として嵩密度が0.5(g/cm^3)以上で吸油量が100($ml/100g$)以下のものを選定する手段が有効である。このように選定すれば、ホウ素含有黒鉛でありながらバインダーとの濡れ性に優れ、従ってスラリーとした後の銅箔との密着性に優れたものとする事ができる。また、シート化時の充填密度が高くなるため、同一容器内に充填できる活物質の重量を増すことができ、従って容量の大きな電池の作製が可能となる。

【0043】また、黒鉛化炭素粉体として、上記粉体特性に加えて10%Dが5~20 μm 、50%Dが10~35 μm 、および90%Dが30~65 μm の粒度分布を有する特性のものを選定すれば、黒鉛化粉体としての比表面積をより小さくおさえることができ、安全性にも優れたものとする事ができると共に、シート化時の充填密度をより高いものとする事ができるので、一層の容量の向上が期待できる電池の作製が可能となる。

【0044】③第3の手段として、粒度調整後の黒鉛化炭素粉体から微細粒子を除去し、その粉体表面を平滑化する手段が挙げられる。具体的には、ホウ素元素及びケイ素元素を含有する黒鉛化炭素粉体にリン酸を添加した後、熱処理する手段が有効である。ここで「リン酸」は、 H_3PO_4 、 $H_2P_2O_7$ 、 $(HPO_3)_n$ 、 $H_4P_2O_6$ 、 $H_2P_2O_7$ 、 H_2PO_4 、等のリンの酸素酸の水溶液がその代表的なものであるが、基本的にPとHとOを含む化合物であればよく、特に制限はない。なお、熱処理温度は、リン酸が蒸発する温度であればよく、一般には700℃以上が望ましい。

【0045】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0046】まず、リチウムイオン二次電池負極用炭素材料の放電容量及び初期効率に関して、実施例と比較例を対比して説明する。

【0047】（実施例1及び比較例1）平均粒径30μmに粒度調整したピッチコークスに、ホウ素源としてB、C又は B_2O_3 を、ケイ素源としてSiC又はSiO₂を、それぞれの割合を変えて添加、混合した。これらの混合物を黒鉛ルツボに詰め、アチェソン炉にて2600℃で熱処理を行った。その後、それぞれの熱処理物に

ついて平均粒径が20μmとなるように粒度調整を行い、表1に示すように実施例1につき(a)～(d)、比較例1につき(a)～(f)の炭素材料を得た。

【0048】（実施例2及び比較例2）平均粒径10μmに粒度調整したピッチコークス100重量部に、バインダーピッチ50重量部を加え、200℃にて混練を行った。得られた混練物を平均粒径100μmに粒度調整し、これに、ホウ素源としてB、C又は B_2O_3 を、ケイ素源としてSiC又はSiO₂を、それぞれの割合を変えて添加、混合した。これらの混合物をCIP成形し、1000℃で焼成した後、アチェソン炉にて2600℃の熱処理を行った。熱処理後、各ブロック状成形物を粉砕、分級して平均粒径が20μmとなるよう粒度調整を行い、表1に示すように実施例2につき(a)～(h)、比較例2につき(a)～(e)の炭素材料を得た。

【0049】（実施例3）平均粒径20μmに粒度調整した人造黒鉛を黒鉛ルツボに入れ、ホウ素源として B_2O_3 を使用し1800℃のアルゴン雰囲気の下、常圧にてCVR処理を行った。得られた物を、ケイ素源としてSiO₂を使用し2000℃にて常圧CVR処理を行い、表1に示す実施例3(a)と実施例3(b)の炭素材料を得た。

【0050】

【表1】

	ホウ素源	ホウ素含有量 (%)	ケイ素源	ケイ素含有量 (%)	放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)
実施例 1-a	B ₄ C	1%	SiC	0.1%	310mAh/g	88%
実施例 1-b	B ₂ O ₃	3%	SiC	1%	320mAh/g	89%
実施例 1-c	B ₄ C	5%	SiO ₂	3%	330mAh/g	90%
実施例 1-d	B ₂ O ₃	10%	SiO ₂	5%	335mAh/g	91%
比較例 1-a	-----	0%	-----	0%	220mAh/g	79%
比較例 1-b	B ₄ C	0.5%	-----	0%	250mAh/g	81%
比較例 1-c	B ₄ C	0.5%	SiO ₂	0.5%	270mAh/g	85%
比較例 1-d	B ₂ O ₃	21%	-----	0%	230mAh/g	79%
比較例 1-e	B ₂ O ₃	21%	SiO ₂	1%	250mAh/g	83%
比較例 1-f	B ₂ O ₃	1%	SiO ₂	21%	250mAh/g	82%
実施例 2-a	B ₄ C	1%	SiC	3%	340mAh/g	91%
実施例 2-b	B ₄ C	3%	SiC	0.1%	340mAh/g	90%
実施例 2-c	B ₄ C	5%	SiO ₂	15%	345mAh/g	93%
実施例 2-d	B ₄ C	10%	SiO ₂	10%	350mAh/g	95%
実施例 2-e	B ₂ O ₃	5%	SiC	0.01%	345mAh/g	90%
実施例 2-f	B ₂ O ₃	10%	SiC	5%	360mAh/g	95%
実施例 2-g	B ₂ O ₃	15%	SiO ₂	3%	355mAh/g	94%
実施例 2-h	B ₂ O ₃	20%	SiO ₂	10%	350mAh/g	94%
比較例 2-a	-----	0%	-----	0%	280mAh/g	85%
比較例 2-b	B ₄ C	0.5%	SiC	3%	290mAh/g	88%
比較例 2-c	B ₄ C	3%	SiO ₂	0.001%	290mAh/g	87%
比較例 2-d	B ₂ O ₃	0.5%	SiC	3%	295mAh/g	88%
比較例 2-e	B ₂ O ₃	21%	SiO ₂	21%	280mAh/g	86%
実施例 3-a	B ₂ O ₃	2%	SiO ₂	1%	355mAh/g	95%
実施例 3-b	B ₂ O ₃	4%	SiO ₂	3%	365mAh/g	96%

【0051】表1から判るように、ホウ素元素及びケイ素元素を含有する炭素材料は、ホウ素元素及びケイ素元素を両方含まない一般的な黒鉛質炭素材料やホウ素のみを含む炭素材料に比べ、初期効率、放電容量の点でいずれも優れていることが分かる。また、ホウ素元素及びケイ素元素の各含有量が本発明の要件（特定範囲）を満たす実施例1～3の場合は、その初期効率及び放電容量についての改善効果がさらに高くなっていることが分かる。

【0052】つぎに、リチウムイオン二次電池負極炭素

素材料の濡れ性に関して、実施例と比較例を対比して説明する。

【0053】（実施例4）平均粒径30μmに粒度調整したピッチコークスに、ホウ素源としてB₄Cを、ケイ素源としてSiO₂を、その割合が実施例1（d）と同じになるように添加、混合した。これらの混合物を黒鉛ルツボに詰め、アチエソン炉にて2600℃の熱処理（黒鉛化）を行った。得られた黒鉛化炭素粉体に250℃でピッチをコートした後、1200℃で焼成し、この後、平均粒径が20μmとなるように粒度調整を行い、

後述の銅箔との密着性試験に供した。

【0054】（実施例5）平均粒径 $10\mu\text{m}$ に粒度調整したピッチコークス100重量部に、バインダーピッチ50重量部を加え、 200°C にて混練を行った。得られた混練物を平均粒径 $100\mu\text{m}$ に粒度調整し、これに、ホウ素源として B_2O_3 を、ケイ素源として SiO_2 を、その割合が実施例2（g）と同じになるように添加、混合した。これらの混合物をCIP成形し、 1000°C で焼成した後、アチソン炉にて 2600°C の熱処理（黒鉛化）を行った。得られた黒鉛化炭素ブロックにピッチを含浸した後、 1200°C で焼成し、この後粉碎・分級して平均粒径が $20\mu\text{m}$ となるように粒度調整を行い、後述の銅箔との密着性試験に供した。

【0055】（実施例6）ブロック状の人造黒鉛（高密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均ポア半径 $1.5\mu\text{m}$ ）に対して、予めピッチを含浸し、 1200°C で焼成する処理を施した。得られたブロックを平均粒径 $20\mu\text{m}$ に粉碎、粒度調整した。得られた人造黒鉛粉末を、ホウ素源として B_2O_3 を使用し 1800°C のアルゴン雰囲気の下、常圧にてCVR処理を行った。得られた物を、ケイ素源として SiO_2 を使用し 2000°C にて常圧CVR処理を行い、得られた黒鉛化炭素粉体を後述の銅箔との密着性試験に供した。

【0056】（比較例3～5）実施例4～6でそれぞれ、黒鉛化後のピッチ含浸又はコート・焼成処理工程を経由せずに得られた粒度調整済の黒鉛化粉体を、後述の銅箔との密着性試験に供した。

【0057】（実施例7）実施例2（g）と同様の製法で得られた粉体を粒度調整し、粉体高密度 $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ ）、吸油量が $67(\text{ml}/100\text{g})$ であって、 $10\%D$ が $7\mu\text{m}$ 、 $50\%D$ が $20\mu\text{m}$ 、 $90\%D$ が $5\mu\text{m}$

* $8\mu\text{m}$ からなる粒度分布を有する黒鉛化炭素粉体を得て、後述の銅箔との密着性試験に供した。なお、吸油量は、JISK6221「ゴム用カーボンブラックの試験方法」6.1.1項で規定されているA法（機械法）により測定された値を指す。

【0058】（実施例8）平均粒径 $30\mu\text{m}$ に粒度調整したピッチコークスに、ホウ素源として B_2O_3 を、ケイ素源として SiO_2 を、その割合が実施例1（c）と同じになるように添加、混合した。これらの混合物を黒鉛ルツボに詰め、アチソン炉にて 2600°C の熱処理（黒鉛化）を行った後、平均粒径が $20\mu\text{m}$ となるように粒度調整を行った。得られた黒鉛化粉体100重量部にリン酸（ H_3PO_4 ）を30重量部添加し十分混合した。こうして表面をリン酸で湿らした黒鉛化粉体を黒鉛ルツボに詰め、 1200°C で熱処理を行った。得られた粉体を後述の銅箔との密着性試験に供した。

【0059】（比較例6）実施例1（c）で得られたリン酸添加前の黒鉛化炭素粉体を、後述の銅箔との密着性試験に供した。

【0060】〔銅箔との密着性試験〕厚み $20\mu\text{m}$ の銅箔上に、上記（実施例5～8）及び（比較例4～7）で用意した各黒鉛化炭素粉体90重量部とバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、N-メチルピロリドン（NMP）を適宜加えてペースト状に調整したものを塗布、乾燥することにより負極板を作製した。得られた負極板を機の端に当てて15回擦るしごき試験を行い、その後、黒鉛化炭素粉体と銅箔との密着度合いを目視にて観察した結果を、まとめて表2に示す。

【0061】

〔表2〕

	リン酸添加 熱処理	ピッチ含浸 焼成処理	しごき試験
実施例4	—	有	◎（良好）
実施例5	—	有	◎（良好）
実施例6	—	有	◎（良好）
比較例3	—	無	△（かなり剥離）
比較例4	—	無	△（かなり剥離）
比較例5	—	無	△（かなり剥離）
実施例7	—	—	◎（良好）
実施例8	有	—	◎（良好、ほとんど剥離せず）
比較例6	無	—	△（かなり剥離）

【0062】表2からも明らかなように、黒鉛化後にピッチ含浸・焼成処理を施してから粒度調整した実施例4

～6の黒鉛化炭素粉体では、剥離が認められなかった。これに対し、黒鉛化後ピッチ含浸・焼成処理を施してい

ない比較例3～5の黒鉛化炭素粉体では、かなり剥離した。

【0063】また、粉体嵩密度及び吸油量が本発明の要件を満たし、粒度分布も適切である実施例7は、実施例4～6と同程度の良好な結果が得られることが分かる。

【0064】リン酸添加・熱処理を施した実施例8は、ほとんど剥離が認められなかった。これに対し、リン酸添加・熱処理を施さない比較例6はかなり剥離した。

【0065】実施例1～3及び比較例1, 2についても、上述の実施例4～8及び比較例3～7と同じ要領で負極板を作製した後、各実施例及び比較例に対応する負極板を単板試験に供した。この時、対極、参照極としてリチウム金属を用い、0.5mAhで0Vまで充電し、3Vまで放電を行った。電解液としては、LiPF₆を1mol/lを含むエチレンカーボネイト：ジメチルカーボネイト＝1：1（体積比）の混合液を使用した。各放電容量、初期効率の結果を、各炭素材料のホウ素濃度、ケイ素濃度等と共に前掲の表1及び後掲の表4に併せて示す。なお、図2には代表例として、実施例2(f)、比較例2(a)に係るリチウム二次電池負極用材としての充放電曲線を示した。

【0066】表1から明らかなように、ホウ素及びケイ素を含有する炭素材料は、ホウ素及びケイ素を両方含まない一般的な黒鉛質炭素材料やホウ素のみを含む炭素材料に比べ、初期効率、放電容量の点でいずれも優れていることが分かる。また、ホウ素及びケイ素の各含有量が本発明の要件（特定範囲）を満たす実施例1～3の場合は、その初期効率及び放電容量についての改善効果がさらに高くなっていることが分かる。

【0067】また、図2から明らかなように、実施例2(f)で得られたホウ素及びケイ素を含有するリチウム二次電池負極材によれば、比較例2(a)（従来の黒鉛系負極材）に比べて、従来の黒鉛系材料の利点である、0.25V〔V vs Li⁺/Li⁺〕付近までの電位平坦性を有しつつ、かつ1.3V〔V vs Li⁺/Li⁺〕以上において0.25Vまでの放電容量の1%以上の放電容量を有することにより、過放電にも強いリチウム二次電池負極材となっていることがよく分かる。

【0068】また、図2から分かるように、1.3V付近でピークが認められるが、このピークについて電気化学的な特性を調べるべく、本発明者らは3V→0Vの走査範囲でCV（サイクリックボルタンメトリー）測定を行った。その結果を図3～図5に示す。

【0069】図3は、電位の走査速度 $v=1.0$ 〔mV/s〕でのサイクリックボルタモグラム（電流－電位曲線）であり、この図から明らかなように、実施例2(f)はアノード方向で1.2V付近、カソード方向で1.4V付近でピークが見られ、比較例2(a)についてはこのピークが見られないことが分かる。また、実施例2(f)において、走査速度 v を0.5〔mV/s〕、0.3

〔mV/s〕、0.1〔mV/s〕、0.05〔mV/s〕と変えながら測った場合のサイクリックボルタモグラムは図4のようになり、これをピーク電流(i_p)と走査速度の平方根($v^{1/2}$)との関係で示せば、図5に示すような直線が得られる。

【0070】図4及び図5から、以下のことが明らかとなった。即ち、 $v>0.05$ 〔mV/s〕で1.3V付近のピークが起こる反応は拡散律速である。また、 $v<0.05$ 〔mV/s〕ではカソード方向の電流の絶対値 $|i_{sc}|$ とアノード方向の電流値 i_{sa} が一致することから、この1.3V付近でのピーク反応は可逆である。さらに、実施例2(f)について、1V以上の範囲でカソード・アノード両方向の電気量をそれぞれ $|Q_c|$ 、 Q_a として比較すると、走査速度 $v=0.05$ 〔mV/s〕のとき、いずれの Q も9〔C〕とほぼ等しかった。

【0071】つぎに、本発明の負極用炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池のサイクル特性に関する実施例を説明する。

【0072】〔実施例電池の作製〕図1に、本発明に係るリチウム二次電池の分解斜視図を示す。図1において、1はリチウム二次電池、2は電極群、3は正極板、4は負極板、5はセパレータ、6は電池ケース、7はケース蓋、8は安全弁、10は正極端子、11は正極リードである。

【0073】リチウム二次電池1の構成は、正極板3、負極板4、セパレータ5及び非水系の電解液からなる渦巻き状の電極群2が電池ケース6に収納された角形リチウム二次電池である。電池ケース6は、厚さ0.3mm、内寸33.1×46.5×7.5mmの鉄製本体の表面に厚さ5μmのニッケルメッキを施したものであり、側部上部には電解液注入用の孔100が設けられている。

【0074】正極板3は、その集電体が厚み20μmのアルミ箔であり、それに活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を保持したものである。正極板3は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン8部と導電剤であるアセチレンブラック5部とを活物質8部と共に混合してペースト状に調整した後、集電体材料の両面に塗布、乾燥することによって作製した。

【0075】実施例にかかる負極板4は8種類作製した。一つは、厚み20μmの銅箔からなる集電体の両面に、以下の配合の黒鉛粉末86重量部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン14重量部とを混合し、NMPを加えてペースト状に調整したものを塗布、乾燥することにより作製した。使用した黒鉛粉末は表2の実施例1(b)(d)、実施例2(a)(d)(f)(h)、実施例3(a)(b)に記載のものであって、それによる電池を実施例9～16とする。

【0076】比較例にかかる負極板4は4種類作製した。表2の比較例2(b)に記載の黒鉛粉末を使用した

ものを比較例7とする。またホウ素又はケイ素の有無が異なるだけで同じ製法により、ホウ素元素だけを含有する黒鉛粉末を使用したものを比較例8とし、ケイ素元素だけを含有する黒鉛粉末を使用したものを比較例9とする。

【0077】セパレータ5は、ポリエチレン微多孔膜、また電解液は、 LiPF_6 を 1mol/l 含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=1：1（体積比）の混合液を使用した。なお、正極板3は、安全弁8と正極端子10を設けたケース蓋7の端子10と正極リード11を介して接続されている。負極板4は電池ケース6の内壁との接触により接続されている。そして、この電池は、ケース6に蓋7をレーザー溶接して封口される。

*

【0078】このようにして、最終的に上記構成に係る設計容量 900mAh の電池を作製した。なお、電解液量を 25ml とした。

【0079】〔電池の性能試験〕実施例9～16、比較例7～9の電池について、 0.5C の電流で 4.1V まで定電流定電圧充電を行って満充電状態とした。そして、各電池を 1C で 2.75V まで放電し、クーロン効率、放電容量を測定した。さらに、同様の充放電条件で 500 サイクルまで実施し、 500 サイクル目のクーロン効率、放電容量を測定した。そして、初回サイクルの放電容量と 500 サイクル目の放電容量との比率によるサイクル特性を算出した。その結果を表3に示す。

【0080】

【表3】

	ホウ素源		ケイ素		初回 サイクル mAh	500 サイクル目 mAh	サイクル効率 $\frac{500}{初回} \times 100$ (%)
	種類	元素 含有量%	種類	元素 含有量%			
実施例 9	B_2O_3	3	SiC	1	895	820	91.6
10	B_2O_3	10	SiO_2	5	880	830	94.3
11	B_4C	1	SiC	3	890	880	98.9
12	B_4C	10	SiO_2	10	870	840	96.6
13	B_2O_3	10	SiC	5	870	830	95.4
14	B_2O_3	20	SiO_2	10	860	820	95.3
15	B_2O_3	2	SiO_2	1	890	830	93.3
16	B_2O_3	4	SiO_2	3	890	870	97.8
比較例 7	—	0	—	0	840	750	89.3
8	B_4C	3	—	0	850	750	88.2
9	—	0	SiC	3	840	760	90.5

【0081】この結果、ホウ素元素とケイ素元素の両方を適量含有する実施例9～16の電池は、初回サイクルの容量が $860 \sim 890\text{mAh}$ であるのに対して、ホウ素元素とケイ素元素のいずれか一方又は全く含まない比較例7～9の電池は、初回サイクルの容量が $840 \sim 850\text{mAh}$ である。初回サイクルだけの比較では、実施例9～16は、比較例7～9より僅かに優れるだけである。

【0082】しかしながら、 500 サイクル目の容量をみると、実施例9～16は $820 \sim 880\text{mAh}$ で低下が少ないのに対して、比較例7～9は $750 \sim 760\text{mAh}$ とかなり低下している。

【0083】なお、実施例9～16について、 500 サイクル後に、 0.5C の電流で 4.1V まで、定電流定電圧充電を行って満充電状態とし、直径 2.5mm の釘を貫通させる安全性試験を行った。この結果、実施例9

～16のいずれの電池でも発煙や発火を示さず、良好な安全性を示した。

【0084】なお、本発明に係るリチウム二次電池においては、その構成として正極、負極及びセパレータと非水電解液との組み合わせ、あるいは正極、負極及びセパレータとしての有機または無機固体電解質と非水電解液との組み合わせとしてもよく、またこれに限定されるものでもない。

【0085】また、上記では、正極の活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を用いる場合について説明したが、リチウムコバルト系複合酸化物、リチウムニッケル又はリチウムニッケル系複合酸化物、二硫化チタンをはじめとしてスピネル型リチウムマンガン酸化物などのマンガン系活物質、あるいは五酸化バナジウム及び三酸化モリブデンなどリチウムを吸蔵放出するような宿主物質であれば種々のものを用いることができる。

【0086】加えて、前記の実施例に係る電池は角形であるが、円筒形、コイン形又はペーパー形など形状はどんなものであってもよい。さらに、有機溶媒も基本的に限定されるものではない。従来、リチウム二次電池に用いられているものであれば本発明と同様の効果を得ることができる。例えば、溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホランなどの高誘電率溶媒に1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフォルメートなどの低粘度溶媒を混合したものを用いることができる。あるいは、リチウムイオン伝導性の固体電解質、例えばPANなどの有機系固体電解質もしくはリチウムタイタネートなどの無機系固体電解質を単独もしくは有機溶媒と

【0087】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、従来の黒鉛系、非晶質系それぞれの長所を同時に生かしながら初期効率にも優れるものとし、またリチウム二次電池負極板としてのシート化時に組織構造的に結晶子が配向し過ぎないようなものとして、リチウムのドーブ・

脱ドーブ容量の大幅な向上ひいては電池容量の大幅な向上を可能にすると共に、サイクル特性に優れ、高性能電池の生産性向上にも貢献できるようなリチウム二次電池負極用炭素材料及びその負極用炭素材料を用いたリチウム二次電池を提供することができる。

【0088】また、集電体である銅箔との間の密着性も良好なものにできるので、更に高性能電池の生産性向上にも貢献できるようなリチウム二次電池負極用炭素材料及びその負極用炭素材料を用いたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウム二次電池の一実施形態を示す分解斜視図である。

【図2】実施例2(f)、比較例2(a)に係るリチウム二次電池負極用材としての充放電曲線を示す図である。

【図3】実施例2(f)、比較例2(a)に係るリチウム二次電池負極用材について、走査速度を一定($v=1.0$ [mV/s])とし、3V→0Vの走査範囲でCV測定して得られたサイクリックボルタモグラム(電流-電位曲線)を示す図である。

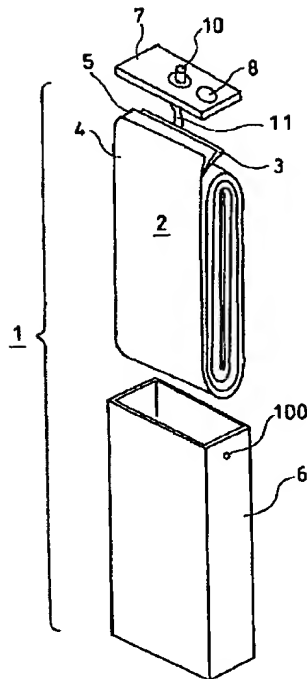
【図4】実施例2(f)、比較例2(a)に係るリチウム二次電池負極用材について、3V→0Vの走査範囲で走査速度を変えながらCV測定して得られたサイクリックボルタモグラムを示す図である。

【図5】図4から得られるピーク電流(i_p)と走査速度の平方根($v^{1/2}$)との関係を示す図である。

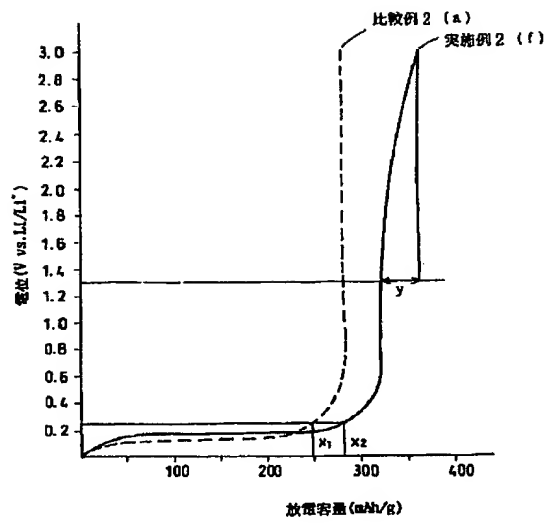
【符号の説明】

- 1 リチウムイオン二次電池
- 2 電極群
- 3 正極板
- 4 負極板
- 5 セパレータ
- 6 ケース
- 7 蓋
- 8 安全弁
- 9 正極端子
- 10 正極リード

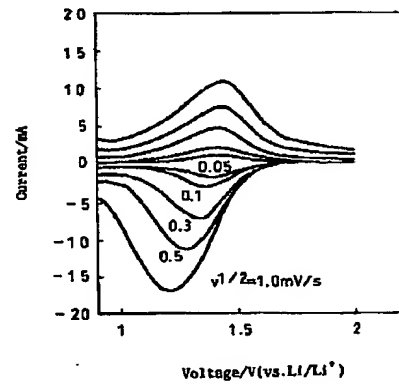
【図1】



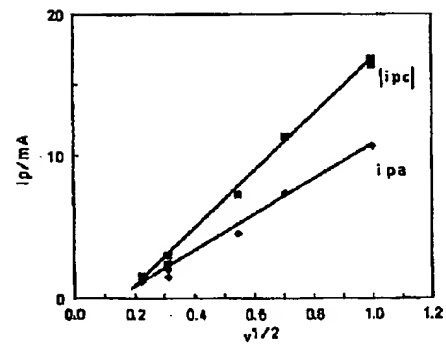
【図2】



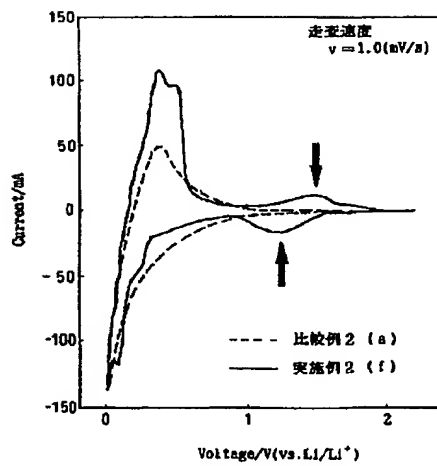
【図4】



【図5】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号
// C 01 B 31/02	1 0 1
31/04	1 0 1
C 1 0 C 3/02	
3/10	

(72)発明者 伊藤 正之
 香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋
 炭素株式会社大野原技術開発センター内

F I	
C 0 1 B 31/02	1 0 1 B
31/04	1 0 1 B
C 1 0 C 3/02	E
3/10	

(72)発明者 竹内 唯士
 香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋
 炭素株式会社大野原技術開発センター内

(72)発明者 大久保 博
 香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋
 炭素株式会社大野原技術開発センター内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.